

⑩日本国特許庁

⑪特許出願公開

公開特許公報

昭53-25691

⑫Int. CP.
C 08 F 8/00
C 08 F 8/36

識別記号

⑬日本分類
26(3) F 2
26(3) F 114.1

庁内整理番号
6779-45
6779-45

⑭公開 昭和53年(1978)3月9日

発明の数 2
審査請求 未請求

(全 10 頁)

⑯架橋ポリスチレンスルホン酸及びその製法

ハリー

⑰特 願 昭52-68037

⑱出 願 昭52(1977)6月10日

優先権主張 ⑲1976年6月10日 ⑳アメリカ国
⑳694785

⑳発 明 者 カーミン・ビー・アイオバイン
アメリカ合衆国ニュー・ジャージー州サマーセツト・フオックス
ウッド・ドライブ18

同 デリツプ・ケイ・レイ・チー

⑱出 願 人 ナショナル・スターチ・アンド・ケミカル・コーポレイション
アメリカ合衆国ニュー・ジャージー州ブリッジ・ウオーター・
ファインダー・アベニュー10

⑲代 理 人 弁理士 江崎光好 外1名

1 発明の名称 架橋ポリスチレンスルホン酸及びその製法

2 特許請求の範囲

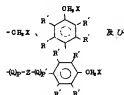
1. a) ポリスチレン又はスチレン共重合体をスルホン化剤に露かし;

b) これに

(i) 一般式



(式中少なくとも一つのRは



から成る群から選ばれ; Xは-OH、

-O₂又は-Brであり; Rは炭素又は酸素であり; R及びR'は独立に選ばれる0又は1の値をもつ整数であり; Rは炭素原子1〜10個を含む基であつて、直鎖アルキル基及び枝分れたアルキル基から成る群から選ばれ; 残りのRとR'は水素、炭素原子を1〜3個含むアルキル基及び炭素原子を1〜3個含むアルコキシ基から成る群から選ばれる]

で示される化合物及び

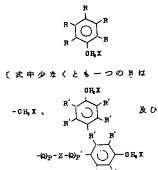
⑵ 少なくとも2個の-OSO₃X基(ただしXは上記と同じである)を含む多核アリール化合物(この化合物は更に、-OH、炭素原子1〜3個を含むアルキル基及び炭素原子1〜3個を含むアルコキシ基から成る群から選ばれる置換基により置換されていることができる)

から成る群から選ばれる炭素原子1〜5個を添加、

- o) 生じた炭素をスルホン化剤に、5〜25℃の温度で反応を維持しながら加え、
- e) 生じた炭素集合体スルホン化の反応を回収する処理剤を包含する、スチレンを少なくとも5重量含有分子重量が800〜4,000のポリスチレンとスチレン共重合体の混合物とスルホン化を同時に進行方法。
2. スチレンが集合体の少なくとも25重量百分の濃度存在する懸浮液の範囲第1項記載の方法。
3. 集積剤が、 α,α' -ジクロロキシレン、2,4,6-トリメチル-クロロメチルメチシレン、1,4-ビス-クロロメチルベンゼン、1,4-ビス-ヒドロキシメチルベンゼン、4,4'-ビス-プロポメチルシブエノキシエタン、4,4'-ビス-クロロメチルシブエノキシエタン、4,4'-ビス-クロロメチルメチルビフェニル、1,4-ビス-クロロメチルナフチレン、1-(2-クロロメチルフェニル)-2-(2-クロロメチル

配給の方法。

9. 系和が 1, 2 - ジクロロエタンである特許請求の範囲第 1 項記載の方法。
10. ポリスチレン又はスチレン共重合体と、
- (i) 一般式



から成る群から選ばれ；Xは-OH、-OH
又は-Brであり；Qは酸素又は硫黄であ
り；P及びP'は独立に選ばれる0又は1
の値をもつ整数であり；Zは炭素原子1

ルチオフェノキシ)-エタン、及び 6-ビス-ヒドロキシメチルアントラセンから成る群から選ばれた特許請求の範囲第 1 項記載の方法。

4. 架橋剤が0.1〜1モル%の量用いられる特許請求の範囲第1項記載の方法。
5. スルホン化剤が三酸化硫黄、過硫酸銨、ハロスルホン酸及び三酸化硫黄付加化合物から成る群から選ばれた特許請求の範囲第1項記載の方法。
6. スルホン化剤が三酸化硫黄と過硫酸アルミニウムの付加により成る特許請求の範囲第1項記載の方法。
7. 用ゐられるスルホン化剤の量が、利用できる芳香族の含有成分のモルに対して少なくともモルであり、且つ生じる重合体が完全に架橋されている特許請求の範囲第1項記載の方法。
8. 使用される薬剤が脂肪族酸化水素又は塩素化し脱酸化水素である特許請求の範囲第1項記載の方法。

～10個を含む基であつて、直鎖アルキル基及び枝分れたアルキル基から成る群から選ばれ； R_1 と R_2 は水素、酸素原子を1～5個含むアルキル基及び酸素原子を1～5個含むアルコキシ基から成る群から選ばれる）

と示される化合物類及び

(1) 少なくとも 2 個の -OR₂ 基 (ただし R は上記と同じである) を含む多糖アリアル化合物 (この化合物は更に、-OH、脱酸素子 1 ~ 3 個を含むアルキル基及び及び酸素原子 1 ~ 3 個を含むアルコキシ基から成る群から選ばれる置換基により置換されていることが出来る)

から成る群から選ばれる候補物
とを反応させることにより得られる残留物を
含有する候補ポリスチレンスルホン酸又は架
橋スチレン共重合体スルホン酸。

も発明の詳細な説明

本発明は、ポリスチレンとスチレン共重合体

の制限を有する複合体スルホン酸及びその製造に關する。更に詳しくは、本発明は過剰した架橋剤を使用してスルホン化反応の間に、複合体の架橋とスルホン化が同時に且つ断片的に行なわれるように、架橋ポリスチレンスルホン酸又は架橋スチレン共重合体スルホン酸を製造する方法に關する。本方法では先行技術で公報されていない架橋スチレン複合体スルホン酸が生じる。

架橋ポリスチレンスルホン酸又は架橋スチレン共重合体スルホン酸を製造するための先行技術の方法は、二官能試薬で前記つて架橋されているか又は複合体自体の背骨に共重合したハロゲン化アルケニルを含む複合体のスルホン化を含む。また架橋は、スチレンジビニルアリール化合物をスルホン化する場合がそうであるように、複合体の形成中に行うことができる。スチレン複合体は分子中にハロゲン化アルケニルをフリードマン・クラフト型触媒と一緒に含むことができるが、そのものは、スルホン化中に

高融点にさらすと架橋してスルホン化した架橋した複合体を生じる。あとの方法は本発明の特許2,628,193号に記載されている。

このように先行技術の方法は、全部の場合に、複合体の背骨に特別の成分を必要とし、それによりスルホン化する複合体の分子鎖と架橋基との選択が制限される。その上、スルホン化する前に複合体を架橋する場合に目的の複合体に戻される架橋度は出発物質のポリスチレン共重合体に取り入れなければならない。しかしながらしばしば高い架橋密度が目的生成物に望まれ、このことは不完全な又は部分的なスルホン化を要しスルホン化基質に不溶性のスチレン複合体での選択を必要とする。同時に、不完全なスルホン化は、ハロゲン化アルケニル等が複合体へ導入される場合に行なわれる、なぜならスルホン化に利用できる芳香族の場所が比例して減るからである。

本発明によれば、スチレン複合体のスルホン化触媒に特別の架橋剤を1〜5モル当りを加える

ことにより、分子鎖が800〜4000のポリスチレンまたはスチレン共重合体を、同一化合物でのスルホン化中に架橋してどのような強度の水相抵抗することもできる。この架橋剤は、複合体の背骨の一部ではなく、スルホン化剤によつて反応性化される。それ故、この架橋剤は、スチレン複合体がスルホン化剤中に入るまでスチレン複合体と相互作用せず、それによりスチレン複合体自体が反応の間中待っている均一系で、スルホン化と架橋が同時に行なわれる。

生じる架橋は熱に安定な、再現性のある且つ加水分解を受けない共有架橋結合であり、先行技術の方法を使つて得難い特性である。

その上、架橋剤が複合体の背骨の一部ではなく、可溶性の細の結核れたスルホンート、不溶性のスルホンートまたはこれらの両極端の間のすべての溶解度のスルホンートを製造するのに同じ架橋剤を、単に架橋剤の量を調節することにより使用することができる。同じ理由で、

1988
芳香族の分子鎖の²スルホン化したポリスチレンと同じスチレン基質から、架橋剤の量を減らすことにより製造することができる。更に、スルホン化が均一相で架橋と同時に起こるので、複合体の芳香族基に基質上完全にスルホン解を導き入れることができる。

このように、本発明の方法は、比較的分子鎖、架橋度及びスルホン化度を互に独立に選択することのできるスルホン化した、架橋したポリスチレンまたはスチレン共重合体の製造を可能にする。その上、本発明は利用できる芳香族基について十分にスルホン化したポリスチレンとスチレン共重合体を製造するための方法を提供する；このように十分にスルホン化した物は先行技術を用いた場合にも製造することができなかつた。

本発明で使用するに關するスチレンのホモポリマーと共重合体は、スチレン含量が少なくとも約5重量%、望ましくは少なくとも約25重量%であり、スルホン化触媒に溶解性を示し且つ

約800~4000Åの範囲内の分子量をもちよる重合体を包含する。

ステレンと共使用することの出来る共重合体であるモノマーは例えば、アクリル酸アルキル ($C_1 \sim C_{14}$) とメタクリル酸アルキル ($C_1 \sim C_{14}$)、無水マレイン酸、マレイン酸エステル、フマル酸エステル、アタリロニトリル及びオレフィン、例えばアタリル酸エステル、メタクリル酸メチル、マレイン酸ジメチル、イソブタレン、アタリル酸ブチル等を包含する。

その他、ステレンと共重合できる芳香族モノマーを使用することができる。このようにモノマーは、ビニルアリール化合物例えばビニルナフタリン、ビニルジフェニル、ビニルフルオレン等及びそれらの核置換誘導体例えばアルキル、アリール、アルカリル、アルアルキル、シクロアルキル、アルコキシ、アリールオキシ、クロロ、フルオロ、クロロメチル、フルオロメチル及びトリフルオロメチル置換誘導体例えばメチルステレン等；アルファ-アルキル-ビ

特開 昭53-25691 (4)

ニル置換芳香族化合物例えばイソプロペニル若しくはアルファ-メチル-ビニル、アルファ-エチル-ビニル、アルファ-プロピル-ビニル等で置換した芳香族化合物を包含する。このような芳香族モノマーをステレンと重合させて本発明により処理すると、ステレンのメチン化の外にモノマーの芳香族核のメチン化も起こるということがわかるであろう。メチン化反応に際しては重合体を必要とすることにより、二官能化合物例えばジアタリレート、ジビニルプロマツタス及びジアリール化合物との共重合で生じるような先に置換した重合体は本発明の範囲から除外されるであろうということも当該分野分野に属する者にはわかるであろう。

本発明を実施するのに用いる新制の新規剤は次の製造：



(ただしXは-OH、-Cl及び-Brから成る群から選ばれる)

で成される少なくとも二つの基をもつアリール

化合物から成られる。更に詳しくは、有用な新規剤は次の一般構造により示される：

(i) 一般式

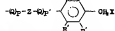


(式中少なくとも一つのRは

$-CH_2X$ 、



及び



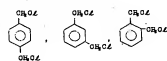
から成る群から選ばれる；Xは-OH、-Cl又は-Brであり；qは整数又は分数であり；p及びaは独立に選ばれる0又は1の値をもつ整数であり；zは炭素原子1~5個を含む基であつて、置換アルキル基及び置換したアルキル基から成る群から選ばれる；

残りのRとR'は水素、炭素原子1~5個を含むアルキル基及び炭素原子を1~5個含むアルコキシ基から成る群から選ばれる）で示される化合物及び

(ii) 少なくとも2個の $-CH_2X$ 基(ただしXは上記と同じである)を含む多環アリール化合物(この化合物は更に、-OH、炭素原子1~5個を含むアルキル基及び炭素原子1~5個を含むアルコキシ基から成る群から選ばれる置換基により置換されていることが出来る)。上記の炭素の置換基 $-CH_2X$ の位置は炭素相の効率は決定的でないということは往するべきである。

例示となる新規剤は次の化合物が含まれる：

a, a'-ジクロロ-キシレン；



2,4,6-トリス-クロロメチルステレン；

特開昭53-25691 (5)



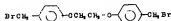
1,4-ビス-クロロメチルピレン:



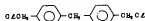
1,4-ビス-ヒドロキシメチルベンゼン:



4,4'-ビス-プロモメチル-ジフェノキシエタン:



4,4'-ビス-クロロメチルジフェニルエタン:



4,4'-ビス-クロロメチルビフェニル:

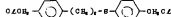


1,4-ビス-クロロメチルナフタリン:



1-(p-クロロメチルナフエニル)-2-

(p-クロロメチルナフエニル)エタン:



1,4-ビス-ヒドロキシメチルアントラセン:



使用する薬劑のほは、帯異試薬の種類と共
重合体基質の種類、目的生成物に望まれる分子
量及び目的生成物に望まれる溶解性又は不溶解

性の高さを含む多数の因子により変わる。一
例に、スチレン成分の芳香族含量に基づいて0.1
〜5モル%の水準の薬劑を使用することがで
きるが、約1.5%以下の水準が特に望ましい。
薬劑のレベルを下げると水溶性の重合体が生じ、
薬劑のレベルを上げると例えばイオン交換樹脂
として有用な水に不溶のスルホン化した重合体
が生じる。

スチレンを含む重合体をスルホン化するのに
従来用いられたどんなスルホン化剤も使用する
ことができる。適切な試薬には三酸化硫黄、過
硫酸、ハロスルホン酸及び三酸化硫黄付加化
合物が含まれる。三酸化硫黄の適用できる付加
化合物の中には三酸化硫黄と触媒剤例えばビリ
ジン、トリアルキルアミン、ジメチルホルム
アミド、エーテル、例えばビス-2-クロロエチ
ルエーテル及びジオキサン、触媒トリアルキル
及び重触媒トリアルキルとの錯体が含まれる。
これらの試薬は当該技術分野に属する者によく知
られており、芳香族スルホン化を取扱った物々

のテキスト、例えばイー・イー・ギルバート
「スルホン化及び酸化反応」、インターサイエ
ンス発行、ニューヨーク(1945)に記載され
ている。望ましい触媒のスルホン化剤は三酸化
硫黄と触媒トリアルキル(0〜0.4)の付加化
合物から得られる。このような付加生成物の製造
とそれによるスルホン化は米国特許3,072,703
号及び3,072,618号にそれぞれ記載されて
おり、その開示を引用してここに記載した。

使用するスルホン化剤の最も多数の因子例え
ば使用する試薬と基質、及び目的生成物に望ま
れる溶解度とスルホン化度と左右されて広範囲
に変わる。もし充分に重縮したスルホン化した
スチレン重合体又は重合体を得るならば、使
用するスルホン化剤の量は利用できる芳香族
の含有成分のモル数に比して少なくとも等モルで
あらなければならない。

スルホン化と薬劑の条件は、スルホン化反応
に従来用いられた条件である。従つて、スルホ
ン化剤と反応しないなどの脂肪族炭化水素又は塩

特開昭53-25691 (6)

置化した炭化水素も場所として使用することができる。特に1,2-ジクロロエタンを断熱媒として使用するが、上記のようなスルホン化反応に有用であることが知られている他の断熱媒を使用することができる。

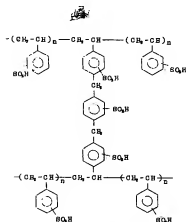
反応条件を定めて特別の工業的操作性を達成させることのできるが、次の一初めの製造手順は例と考えることができる。ポリステレン又はその重合体を1,2-ジクロロエタンに、断熱中のポリマー濃度が1〜50重量部の範囲になるように溶かす。この断熱へ適当な量の架橋剤を加える。混合物を撹拌して重合体と架橋剤を溶かす。次に、生じた重合体の断熱はスルホン化剤と一緒に同時に反応器に加える（スルホン化の付加生成物をその場でつくる場合には断熱と架橋剤を反応器に前加して入れておく）。反応はすぐに断熱で冷却して温度を5〜25℃に保つ。生成物は、生じるにつれて反応混合物から析出する。

次に生成物を文献に記載されている適当な断

熱の中のどれかによつて、例えば酸の形で溶かし、又は伊通するか又は水で抽出することにより、又は塩の形で溶かし又は中和することにより、又はアルカリ金属の炭酸塩で安定化して伊通することにより単離する。

架橋剤の化学的性質、架橋剤の使用量及びポリステレン系は全部可変であるから、架橋ポリステレンスルホン酸又は架橋ステレン共重合体スルホン酸は一つの構造で表わすことができず、不明な中で明示したその製造方法によつて定義することができると思われるだけである。しかし、代表的な架橋剤を考慮する場合には、本発明の実施上必要な断熱単位の基本型を挙げて示すことができる。

従つて、平均分子量250000（重合度2404）のポリステレンの架橋とスルホン化を本発明に従つて、 α,α' -ジクロロ- p -キシレン0.25モル分を使つてスルホン化断熱中で行なつた場合には、代表的な生成物は次の構造で表わすことができる：



以下、実施例により説明するが、本発明の範囲はこれに限定されずと考えられるべきではない。実施例において断熱の方法で記載しない場合には重量部である。

実施例1

この実施例は、本発明の架橋ポリステレンスルホン酸を製造するのに使用する一般的な方法を説明するためのものである。

機械的撹拌装置、冷却器及び配管を取付けた1Lの三頸フラスコに、1,2-ジクロロエタン900g及び α,α' -ジクロロ- p -キシレン0.175gを入れた。撹拌しながら、分子量が480000の架橋した断熱にしたポリステレン100gを加えた。全部のポリステレンが溶解する迄、混合物を撹拌した。この断熱を断熱Aと呼んだ。

スルホン化用容器、即ち撹拌機、配管計、配管を付けた冷却器及び気体導入管を取付けた5Lのモルトンフラスコを一时间断熱浴中で冷却した。反応器へ、水分が0.09%の1,2-ジクロロエタン1250g及び断熱トリエタール35gを加えた。反応混合物の温度を15〜20℃に保ち、80℃（断熱、安定化したもの）1582gを断熱Aに加えた。80℃のこの量は、断熱トリエタールとの1モル：1モルの割合を形成させるのに十分であつた。

温度が安定になつたとき、断熱A（820ml）及び安定化した80℃ 775g（42ml）を同時

特開昭53-25691 7)

に加入した。添加速度は毎分Aに對しては20 ml/分、Bに對しては1 ml/分に保つた。スルホン化の後の温度は15〜21℃に保つた。スルホン化したポリスチレンは生成するにつれて分解した。

對照として、この同じ手順を、原料樹脂Aから α,α' -ジクロロ-D-キシレン0.175gを除いて実施した。

両方の重合体は、5%水希釈のフルツフィールド(RVF)粘度を測定することにより架橋度を測定して評価した：

試 料	粘 度	スルホン化度
架橋した物	100 cps	0.945
架橋した物	2080 cps	0.939

実施例2

この実施例は、同じ基質物質ポリスチレンのスルホン化に用いる架橋剤のレベルを単に調整することにより膠液の性質が非常に異なるスルホン化したポリスチレンを製造するのにも方法がいかに役立つことを示すためのものである。こ

の実施例で得た結果は図6に示した。

一般的手順

スルホン化用の原料樹脂は、ポリスチレン(分子量250000)220g及び調整した式の α,α' -ジクロロ-D-キシレンを、水を000.8%含む1.2-ジクロロエタン1980gに溶かすことにより調製した。

ステンレス鋼の攪拌機、蒸気計、乾燥管を付けた反応器及び熱体導入管を準備した5ℓのモルトン容器を乾燥した状態で1時間きれいにした。次に、1.2-ジクロロエタン2500g及び架橋トリエチル255gを反応器に加え、温度を15℃に下げた。

冷却しながら、安定化したB₂ 11.14gを反応器へ、体積エステルと1:1の割合を形成させるために滴下させた。温度が安定になったとき、ポリスチレン及び架橋剤を含む原料樹脂2000g(1640ml)の添加を始めた。同時に、安定化したB₂ 1546g(855ml)の添加も始めた。原料樹脂の速度は20ml/分

に、B₂の速度は1ml/分に調整した。添加の間、冷却して温度を15〜20℃に保つた。架橋ポリスチレンスルホン酸は、生じるにつれて容器から析出した。

スルホン化が終了したとき、粉末の架橋トリウム-水化物145gを反応器に加え、混合物を1時間攪拌した。安定化した生成物を採取し、60℃で2時間乾燥させた。1%水溶液をつくつて、スルホン化したポリマーの性質を調べ、架橋でフルツフィールド粘度を測定した。データを図1表と図面6に示した。

図1表

架橋剤 モル%	1%でのフルツフィールド粘度	型
A 0	35 cps	架橋剤無
B 0.10	250 #	架橋剤低
C 0.20	1,350 #	架橋剤中
D 0.25	3,000 #	架橋剤高
E 0.35	11,680 #	架橋剤高
F 0.50	5,800 #	架橋剤高
G 0.60	590 #	架橋剤高

実施例3

この実施例はポリスチレンと架橋剤を過剰の割合の広さを示すためのものである。

図2表に示した量の機Aの重合体と共重合体を使って実施例2に記載した一般的手順を修正した。使用した重合体を次に示す：

- 重合体A ポリスチレン(分子量250000)
- 重合体B ポリスチレン(分子量3×10⁵)
- 重合体C ポリスチレン(分子量50000)
- 重合体D スチレンとアクリロニトリルの共重合体(スチレン75%,分子量300000)
- 重合体E スチレンとメタクリルメチルの共重合体(スチレン70%,分子量280000)
- 重合体F スチレンと無水マレイン酸の共重合体(スチレン76.1%,分子量2000)
- 重合体G ポリスチレン(分子量500000)
- 重合体H スチレンと α -ヒューブアルスチレンの共重合体(スチレン39.6%,分子量750000)

得られた結果の結果は図2表に示した。

特開昭53-25691 (8)

部 分	第 2 表									
重合体 A	—	—	—	—	50	50	200	200	—	—
重合体 B	75	75	75	75	—	—	—	—	—	—
重合体 C	—	—	—	—	—	—	—	—	200	—
重合体 D	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
重合体 E	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
重合体 F	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
重合体 G	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
重合体 H	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
α,β'-ジクロロ-α-キレン	0.12	0.25	0.65	0.88	—	—	—	—	—	1.10
4-ビスクロロメチル-ジフェニルエタン	—	—	—	—	1.5	—	—	—	—	—
4-ビスクロロメチル-ジフェニルエタン	—	—	—	—	—	1.4	—	—	—	—
1,4-ビスクロロメチルジエチレン	—	—	—	—	—	—	—	1.54	—	—
α-キレン-α,β'-ジオール	—	—	—	—	—	—	0.44	—	—	—
2,4,6-トリス-(クロロメチル)-メシチレン	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
α,β'-ビス-(プロピルメチル)ビフェニル	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1,4-ビス-(α-クロロ-β-トリル)エーテル	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1,2-ジクロロエタン	2550	2550	2550	2550	450	450	1800	1800	1800	—
1,2-ジクロロエタン(前もつて入れた)	2500	2500	2500	2500	425	425	2500	2500	2500	—
純度 (%)	242	242	242	242	17.5	17.5	25.5	25.5	25.5	70
H ₂ O (全体)	752	724	724	717	47.4	47.8	168.9	165.4	168.4	188.4
Na ₂ CO ₃ ・H ₂ O	72	70	70	662	4.5	4.6	147	142	147	179
1 年の結露 cph	—	—	—	—	—	—	3400	—	—	—
2.5 年の結露 cph	—	—	—	—	2500	2500	—	5500	—	—
0.5 年の結露 cph	800	1825	7500	10300	—	—	—	—	—	—
別開	400	400	400	400	15	15	58	58	15	—
5 年の結露 cph	—	—	—	—	—	—	—	—	200	—

部 分	第 2 表 (続)									
重合体 A	—	—	200	200	50	—	—	—	—	—
重合体 B	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
重合体 C	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
重合体 D	100	—	—	—	—	—	—	—	—	—
重合体 E	—	200	—	—	—	—	—	—	—	—
重合体 F	—	—	—	—	—	—	—	200	—	—
重合体 G	—	—	—	—	—	—	100	—	—	—
重合体 H	—	—	—	—	—	—	—	—	200	—
α,β'-ジクロロ-α-キレン	—	—	1.18	—	—	—	0.175	—	—	0.24
4-ビスクロロメチル-ジフェニルエタン	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
4-ビスクロロメチル-ジフェニルエタン	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1,4-ビスクロロメチルジエチレン	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
α-キレン-α,β'-ジオール	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2,4,6-トリス-(クロロメチル)-メシチレン	—	—	—	0.51	—	—	—	—	—	—
α,β'-ビス-(プロピルメチル)ビフェニル	—	—	—	—	—	—	1.4	—	—	—
1,4-ビス-(α-クロロ-β-トリル)エーテル	—	—	—	—	0.51	—	—	—	—	—
1,2-ジクロロエタン	1080	1986	1800	1800	450	1900	1840	1800	—	—
1,2-ジクロロエタン(前もつて入れた)	1250	2500	2500	2500	450	1250	1250	2500	—	—
純度 (%)	10	46.9	23.5	23.5	17.5	35	24.4	27.4	—	—
H ₂ O (全体)	933	1511	1457	1457	47	51	74.3	94	—	—
Na ₂ CO ₃ ・H ₂ O	42.3	124	143	143	4.6	189	—	23.4	—	—
1 年の結露 cph	—	350	1000	400	—	—	—	1250	—	—
2.5 年の結露 cph	9800	—	—	—	2700	—	—	—	—	—
0.5 年の結露 cph	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
別開	—	—	38	38	15	100	—	150	—	—
5 年の結露 cph	—	—	—	—	—	2080	—	—	—	—

実施例4

この実施例には不溶性の架橋ポリスチレンスルホン酸の製造を示した。

原料溶液は、ポリスチレン(分子重25000)220g及び2,4,6-トリス(クロロメチル)メシチレン5gを、水分を0.08%含む1,2-ジクロロエタン1980gに溶かして製造した。

実施例2に記載したような5Lの反応器を一時間乾燥した状態できれいにした。次に1,2-ジクロロエタン2500gを反応器に加え、温度を15℃に下げた。

スチレンと架橋剤を含む原料溶液200g(164.0ml)の添加を始めた。同時に安定化した HQ_{15546} (83.5ml)の添加も始めた。原料溶液の速度は2.0ml/分であつた。添加の間断絶して温度を15~20℃に保つた。架橋ポリスチレンスルホン酸は生成するにつれて溶液から析出した。スルホン化後、重合体を析出させて一回メタノールで洗い、再び水に懸濁

物に一時間にわたつて加えた。

実施例1に記載したような5Lのモルトンフラスコに1,2-ジクロロエタン1000gを入れた。冷却しながら、重合体の溶液200gとスルホン化試薬の溶液を同時に2時間にわたつて加えた。反応温度は15~20℃に保つた。スルホン化後、重合物を50分攪拌し、次に炭酸ナトリウム216gを加えた。

安定化した重合体を析出して乾燥した。目的生成物の1%水溶液は、対照の35 cpsと比べて約235 cpsのブルブツアイランド粘度を示した。

実施例6

実施例1に記載したような手順に従つて、次の重合体を次の試薬量でスルホン化することゝできた。

- (a) メタクリル酸メチルとスチレンの98/10の共重合体200部を14-ビス-クロロメチルジメチレン222部及びクロムスルホン酸224部でスルホン化した。生成物は架橋し

特開昭53-25691 (9)

した。重合体は充分に架橋しているのでたいした膨張粘度をなさない。それ故、生じた架橋した物質は、0.5 mm²/g (乾燥基体)のイオン交換容量に相当する0.90~0.95の近似値の Δ で特徴づけられ、イオン交換の用途に非常に良く適した重合体になった。

実施例5

この実施例では、本発明の架橋ポリスチレンスルホン酸の製造に別のスルホン化方法を使用した。

重合体A220g、1,2-ジクロロエタン1980g及び α,α' -ジクロロ- π -キシレン0.57gを含む原料溶液を製造した。

混合スルホン化剤を次のようにして製造した：ガラスフラスコに攪拌機、窒素そうじ機、温度計、凝縮器及び乾燥管を取付けた2Lの丸底フラスコに、ビス(ベータクロロエチルエーテル)2724g及び1,2-ジクロロエタン1000gを入れた。15~20℃の温度に保つように冷却しながら、 HQ_{1553} を混合

していたが水で影響した。

- (b) イソブチレンとスチレンの80/20の共重合体100部を HQ_{1554} 部、架橋トリエチル55部及び2,2'-ジクロロ- π -キシレン17部でスルホン化した。生成物は架橋していたが水で影響した。

当該技術分野に属する者に認められるであろうように、成分、割合及び手順は、本発明の範囲及び精神の範囲内で変更することができる。

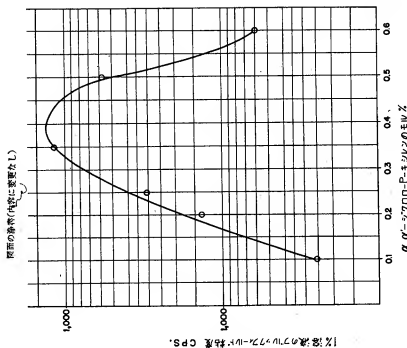
4. 図面の簡単な説明

図は、この明細書中で示した架橋剤の一つである α,α' -ジクロロ- π -キシレンの使用量を調節することにより一つの特別をポリスチレン高質から得られる広範囲の粘度(従つて広範囲の溶解性)を判断するためのグラフである。

代理人 江崎光好

代理人 江崎光史

特開昭53-25691(20)



手続補正書 (第1号)

昭和52年9月22日

特許庁長官 熊谷 善二 殿

1. 事件の表示
昭和52年特許第18037号2. 発明の名称
架橋ポリスチレンスルホン酸とその製法3. 補正をする者
事件との関係 出願人氏 名 アンソール・スタン・ブド・カニル
(英 名) アンソール・スタン・ブド・カニル
ゴードリジョン4. 代理人
ロ 氏 東京都港区虎ノ門2丁目8番1号 (英名の略称) (英名)
(英名) 1478 (TEL) (TEL)
氏 名 市村 江崎 光 好
(英名) 14785. 補正命令の日付
昭和52年9月22日6. 補正の対象
- 補正の発明を以て出願人の権利を侵害する -
第1項(要約)7. 補正の理由
別紙の通り